

Translation of Citation 6

Japanese Patent Public Disclosure No. 306485/96

Japanese Patent Application No. 109207/95

Filed: May 8, 1995

Applicant: Research and Development Corp. of Japan

Title of Invention:

Electroluminescent Material, Method of Manufacturing  
Same and Luminescent Element

Abstract (front page)

[Object]

To provide an electroluminescence material which enables to dispense with layering of p-type and n-type semiconductors, simplify a manufacturing process and emit light in low voltage not more than 10 V.

[Constitution]

A luminescent element comprises an electroluminescent material in which semiconductor fine particles (22) having a particle diameter not more than 0.1  $\mu\text{m}$  are dispersed in a matrix of a transparent electric conductor (21), positive and negative electrodes (23,24) provided on both sides of the electroluminescent material and a direct current source for applying a voltage not more than 10 V to the electrodes.

Claims

1. An electroluminescent material, characterized in that semiconductor fine particles having a particle diameter not more than 0.1  $\mu\text{m}$  are dispersed in a matrix of a transparent electric conductor.
2. A method of manufacturing an electroluminescent material, characterized in that the material is manufactured by simultaneously depositing or alternately and repeatedly depositing semiconductor fine particles and a transparent electric conductor.
4. The method according to claim 2, characterized in that the semiconductor fine particles comprises sulfide, selenide, telluride, nitride, arsenide, antimonide, carbide, chloride, bromide or iodide of cadmium, zinc, mercury, lead, tin, indium, antimony, arsenic, silicon, gallium, aluminum, or bismuth, and sulfur, selenium, tellurium, silicon, germanium, a compound or a solid solution of the aforementioned substances or said substances containing 3wt.% of other elements.

6. A luminescent element comprising:

(a) an electroluminescent material in which semiconductor fine particles having a particle diameter not more than 0.1  $\mu\text{m}$  are dispersed in a matrix of a transparent electric conductor;

(b) electrodes provided on both sides of the electroluminescent material; and

(c) a direct current source for applying a voltage not more than 10 V to the electrodes.

7. The luminescent element according to claim 6, characterized in that the electroluminescent material is a film of indium tin oxide in which fine crystals of CdSe are embedded.

Citation 6

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-306485

(43) 公開日 平成8年(1996)11月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/00			H 0 5 B 33/00	
C 0 9 K 11/00		9280-4H	C 0 9 K 11/00	F
F 2 1 K 2/08			F 2 1 K 2/08	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-109207

(22) 出願日 平成7年(1995)5月8日

(71) 出願人 380014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 松岡 純

滋賀県彦根市和田町2-27 松岡純和田職  
員宿舍第5号

(72) 発明者 神谷 寛一

三重県員弁郡大安町字賀1044

(72) 発明者 藤須 弘行

三重県津市八町1-6-20 ダイアパレス  
津新町402号

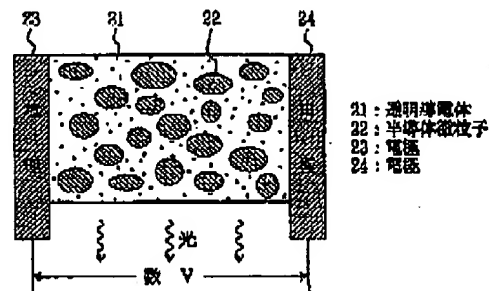
(74) 代理人 弁護士 清水 守

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス材料、その製造方法及び発光素子

(57) 【要約】

【目的】 p型半導体とn型半導体の積層構造を形成する必要がなく、工程が簡単で、しかも低い、10V以下の低電圧で発光させることができるエレクトロルミネッセンス材料、その製造方法及び発光素子を提供する。

【構成】 透明導電体21のマトリックス中に粒径が0.1μm以下の半導体微粒子22が分散した構造を有するエレクトロルミネッセンス材料と、このエレクトロルミネッセンス材料の両側に設けられる+電極23と、-電極24と、これらの電極に10V以下の電圧が印加される直流電源とを具備する。



(2)

特開平8-300485

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明導電体のマトリックス中に粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下の半導体微粒子が分散した構造を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。

【請求項2】 半導体微粒子と透明導電体を同時に蒸着し、又は交互に繰り返し蒸着することにより作製することを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載のエレクトロルミネッセンス材料の製造方法において、前記蒸着は、スパッタリング蒸着、レーザアブレーション蒸着、レーザ加熱蒸着、磁気加熱蒸着、電子線加熱蒸着、熱化学気相蒸着、マイクロ波化学気相蒸着、光化学気相蒸着、及びこれらの方法で、気相における化学反応を伴う方法を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料の製造方法。

【請求項4】 請求項2記載のエレクトロルミネッセンス材料の製造方法において、前記半導体微粒子としては、カドミウム、亜鉛、水銀、鉛、銅、インジウム、アンチモン、碲、銻、ゲリウム、アルミニウム、及びビスマスの、硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、砒化物、アンチモン化合物、炭化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物、硫黄、セレン、テルル、銻、ゲルマニウム、これらの物質間の化合物及び固溶体及びそれらに3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料の製造方法。

【請求項5】 請求項2記載のエレクトロルミネッセンス材料の製造方法において、前記透明導電体としては、インジウム、銅、亜鉛、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、マグネシウム、ガリウム、イリジウム、及び鉛の酸化物、ガリウム、碲、アンチモン、ゲルマニウム、銻及びリンの酸化物及びセレン化物、酸化インジウム銅、酸化カドミウム銅、酸化カドミウム鉛、酸化インジウムマグネシウム、酸化亜鉛インジウム、硫化亜鉛、これらの物質間の化合物及び固溶体、及びそれらに3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料の製造方法。

【請求項6】 (a) 透明導電体のマトリックス中に粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下の半導体微粒子が分散した構造を有するエレクトロルミネッセンス材料と、(b) 該エレクトロルミネッセンス材料の両側に設けられる電極と、

(c) 該電極に10V以下の電圧が印加される電源とを具備することを特徴とする発光素子。

【請求項7】 請求項6記載の発光素子において、前記エレクトロルミネッセンス材料はCdSe微細結晶を埋め込んだ酸化インジウム錫膜であることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、エレクトロルミネッセンス材

2

料、その製造方法及び発光素子に関するものである。

【0002】

【産業上の利用分野】従来のエレクトロルミネッセンス材料は、(1) 銅を微量に含む酸化亜鉛のように発光のために数千Vの高電圧が必要なもの、(2) 発光ダイオードや半導体レーザのように数Vの低電圧で発光するが、薄膜の積層構造を作製する必要があるものに大別できた。

【0003】図8は遷移金属や希土類を微量溶解した透明導電体からなる従来の第1の発光素子の模式図、図9は半導体積層構造を有する従来の第2の発光素子(発光ダイオードや半導体レーザ)の模式図である。まず、図8に示すように、遷移金属等を含有する透明導電体1(銅イオンを含む酸化亜鉛)の両側に、+電極2と-電極3とを配置する。

【0004】そこで、+電極2と-電極3間に数百V/cm以上の電圧を印加することにより、遷移金属等を含有する透明導電体1から発光させることができる。また、図9に示すように、p型半導体11とn型半導体12との積層構造体(p型及びn型にするため微量成分を含んだGaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>半導体)のp型半導体11側に+電極13、n型半導体12側に-電極14を配置する。

【0005】そこで、+電極13と-電極14間に数Vの電圧を印加することにより、前記積層構造体より発光させることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の発光素子においては、(1) 高い数百V/cm以上の電圧を印加する必要がある。(2) p型半導体とn型半導体の積層構造を作製する必要があり、また高純度の単結晶を作る必要があるため、製造プロセスが複雑である等の問題があった。

【0007】本発明は、上記問題点を除去し、p型半導体とn型半導体の積層構造を形成する必要がなく、工程が簡単で、しかも低い、10V以下の低電圧で発光させることができるエレクトロルミネッセンス材料、その製造方法及び発光素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

(1) エレクトロルミネッセンス材料において、透明導電体のマトリックス中に粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下の半導体微粒子が分散した構造を有することを特徴とする。

【0008】(2) エレクトロルミネッセンス材料の製造方法において、半導体微粒子と透明導電体を同時に蒸着し、又は交互に繰り返し蒸着することにより作製することを特徴とする。

(3) 上記(2)記載のエレクトロルミネッセンス材料の製造方法において、前記蒸着は、スパッタリング蒸

3

着、レーザアブレーション蒸着、レーザ加熱蒸着、電熱加熱蒸着、電子線加熱蒸着、熱化学気相蒸着、マイクロ波化学気相蒸着、光化学気相蒸着、及びこれらの方法で、気相における化学反応を伴う方法を含むことを特徴とする。

【0010】(4) 上記(2)記載のエレクトロルミネッセンス材料の製造方法において、前記半導体微粒子としては、カドミウム、亜鉛、水銀、鉛、錫、インジウム、アンチモン、砒素、碲素、ガリウム、アルミニウム、及びビスマスの、硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、砒化物、アンチモン化物、炭化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物、硫黄、セレン、テルル、碲素、ゲルマニウム、これらの物質間の化合物及び固溶体及びそれらに3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを含むことを特徴とする。

【0011】(5) 上記(2)記載のエレクトロルミネッセンス材料の製造方法において、前記透明導電体としては、インジウム、錫、亜鉛、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、マグネシウム、ガリウム、イリジウム、及び鉛の酸化物、ガリウム、砒素、アンチモン、ゲルマニウム、碲素及びリンの硫化物及びセレン化物、酸化インジウム錫、酸化カドミウム錫、酸化カドミウム鉛、酸化インジウムマグネシウム、酸化亜鉛インジウム、硫化亜鉛、これらの物質間の化合物及び固溶体、及びそれらに3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを含むことを特徴とする。

【0012】(6) 発光素子において、透明導電体のマトリックス中に粒径が0.1 $\mu$ m以下の半導体微粒子が分散した構造を有するエレクトロルミネッセンス材料と、このエレクトロルミネッセンス材料の両側に設けられる電極と、この電極に10V以下の電圧が印加される電源とを設けるようにしたものである。

(7) 上記(6)記載の発光素子において、前記エレクトロルミネッセンス材料は、CdSe微細結晶を埋め込んだ酸化インジウム錫膜であることを特徴とする。

【0013】

【作用】本発明のエレクトロルミネッセンス材料は、図1に示すように、透明導電体21の中に粒径が数十nm(ナノメートル)以下の半導体微粒子22が埋め込まれた構造をしており、電極23と電極24とが設けられている。この本発明のエレクトロルミネッセンス材料は、上記した均質な物質からなる従来の第1の発光素子やp型半導体やn型半導体の接合構造を持つ従来の第2の発光素子とは異なる。

【0014】本発明のエレクトロルミネッセンス材料は、遷移金属等を含有する透明導電体からなる従来の第1の発光素子に比べると、発光に必要な電圧が二倍低くなっている。また、従来の第2の発光素子は、p型とn型を順次作る必要があり、また高純度の単結晶を作ることがあるため、製造プロセスが複雑であったが、本発

(3)

特開平8-908485

4

明のエレクトロルミネッセンス材料を用いた発光素子は、半導体微粒子と透明導電体を同時に、又は交互に蒸着するだけで、上記の構造が自然に作製できるため、製造プロセスは単純である。

【0015】半導体微粒子と透明導電体を、同時に蒸着することにより、又は交互に繰り返し蒸着することにより、作製される材料で電圧を加えることにより、ルミネッセンス発光を示すもの。その蒸着の方法としては、スパッタリング蒸着、レーザアブレーション蒸着、レーザ加熱蒸着、電熱加熱蒸着、電子線加熱蒸着、熱化学気相蒸着、マイクロ波化学気相蒸着、光化学気相蒸着、及びこれらの方法で、気相における化学反応を伴うものを含む。

【0016】半導体としては、カドミウム、亜鉛、水銀、鉛、錫、インジウム、アンチモン、砒素、碲素、ガリウム、アルミニウム、及びビスマスの、硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、砒化物、アンチモン化物、炭化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物、硫黄、セレン、テルル、碲素、ゲルマニウム、これらの物質間の化合物及び固溶体及びそれらに3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを含む。

【0017】A: (カドミウム、亜鉛、水銀、鉛、錫、インジウム、アンチモン、砒素、碲素、ガリウム、アルミニウム、又はビスマスの)、(硫化物、セレン化物、テルル化物、窒化物、砒化物、アンチモン化物、炭化物、臭化物、又はヨウ化物)

B: 硫黄、セレン、テルル、碲素、ゲルマニウム

C: これらの物質間の化合物及び固溶体(組み合わせとしては、AとA、BとB、AとBの全てを含む)。

【0018】D: A、B又はCに、3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを挙げることができる。透明導電体としては、インジウム、錫、亜鉛、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、マグネシウム、ガリウム、イリジウム、及び鉛の酸化物、ガリウム、砒素、アンチモン、ゲルマニウム、碲素及びリンの硫化物及びセレン化物、酸化インジウム錫、酸化カドミウム錫、酸化カドミウム鉛、酸化インジウムマグネシウム、酸化亜鉛インジウム、硫化亜鉛、これらの物質間の化合物及び固溶体、及びそれらに3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを含む。

【0019】A: (インジウム、錫、亜鉛、タングステン、チタン、アンチモン、アルミニウム、マグネシウム、ガリウム、イリジウム、又は鉛)の酸化物

B: (砒素、アンチモン、ゲルマニウム、碲素又はリン)の(硫化物及びセレン化物)

C: 酸化インジウム錫、酸化カドミウム錫、酸化カドミウム鉛、酸化インジウムマグネシウム、酸化亜鉛インジウム又は硫化亜鉛

D: これらの物質間の化合物及び固溶体(組み合わせとしては、AとA、BとB、CとC、AとB、BとC、C

(4)

特開平8-306485

5

とAの全てを含む)。

【0020】E: A、B、C又はDに、3重量パーセント以下の他の元素を含有するものを挙げることができる。

【0021】

【実施例】本発明の実施例について図を参照しながら説明する。具体的には、エレクトロルミネッセンス材料の例として、図2に示すように、CdSe半導体微粒子31を含む酸化インジウム錫膜(以下、CdSeドープITO膜という)32を用いる。

【0022】このような、CdSeドープITO膜32からのエレクトロルミネッセンスの具体例について説明する。この具体例においては、CdSeドープITO膜32を高周波スパッタリング法によって製作した。フィルムの吸収端は890nmであった。この膜に約6V/cmの電圧を印加すると、赤色のエレクトロルミネッセンスを呈した。820nmにピークを有する発光スペクトルは、短波長側にすそをひくものであった。

【0023】以下、CdSeドープITO膜の発光について詳細に説明する。CdSeドープITO膜32を、マグネトロン高周波スパッタリング法によって製作した。CdSeとITOの共スパッタリングは、小さなCdSeのペレットをITOのターゲット上に同心的に配置した複合ターゲットを用いて行った。ターゲットの全表面積に対するCdSeの面積の割合は7.4%であった。シリカガラスを基材として使用した。そのシリカガラス基材を390℃に加熱しながら、3~5×10<sup>-4</sup>Torrのアルゴンガス雰囲気中においてスパッタリングを行った。

【0024】得られたCdSeドープITO膜について、XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)、XRD(X-ray diffractometry)、UV-VIS光学吸収、及びエレクトロルミネッセンスの測定を行った。例えば、図5はCdSeドープITO膜スパッタリング蒸着膜のXPS(Cd3d<sub>5/2</sub>)を示し、図6はCdSeドープITO膜スパッタリング蒸着膜のXPS(Se3d)を示し、図7はCdSeドープITO膜スパッタリング蒸着膜のXRDを示している。なお、図5及び図6においては、横軸に拘束エネルギー(eV)、縦軸に強度(相対単位)を示し、図7においては、横軸に角度2θ(度)、縦軸に強度(相対単位)を示している。

【0025】また、エレクトロルミネッセンス測定を行うため、銀ペーストの塗布によって、図2に示すように、CdSeドープITO膜32の両側に+電極33と-電極34を取り付けた。電極の間隔は9mmであり、各電極の長さは7mmであった。同じ試料に直流電圧を印加してエレクトロルミネッセンスを測定した。そのCdSeドープITO膜32のXPSの測定の結果、Cdが二価のカチオンとして存在し、酸素ではなくSeの

6

みに結合していることが分かった。

【0026】また、XPS測定の結果、Seと二価のアニオン、およびまたはSe原子として存在することが分かった。これらの結果は、CdSeドープITO膜32中におけるCdSeの形成を示している。CdSeドープITO膜32内のSeの量は、Cdの量よりも多かった。Seの過剰分はSe原子として存在するか、Cd欠陥を有するCdSe微細結晶が形成されているはずである。

10 【0027】XRDパターンでは、ITO結晶の回折ピークのみが確認できる。CdSe結晶のピークが不明確なのは、CdSeのサイズが小さすぎるか、CdSeドープITO膜32内のCdSeの量が少なすぎるためであろう。CdSeの含有率の高い複合ターゲットを使用して製作したCdSeドープITO膜のXRDパターンは、ITOの鋭いピークに加え、CdSeの明確なピークを示した。

20 【0028】図3は本発明の実施例を示す高周波スパッタリング法によって製作されたシリカガラス基材上のCdSeドープITO膜の光学吸収スペクトルを示す図である。ここで、図3において、横軸は波長(nm)、縦軸は吸収度を示している。この図に示すように、吸収端は、バルクCdSeの場合の721nmに比べて少し短波長の890nmであると見られる。850nmよりも長い波長での吸収は、純粋のITO膜においても観察されるITOのプラズモン共振に起因するものである。

30 【0029】図示しないが、電極を取り付けたCdSeドープITO膜と、6.2Vの直流電圧を印加した時、CdSeドープITO膜が明るい赤色のエレクトロルミネッセンスを放射しているのが確認できた(発光状態は写真として撮影できた)。なお、印加電圧が5V以上の時にルミネッセンスを観察でき、そのルミネッセンスの色は、印加電圧を7Vまで増加させても変化しなかった。

40 【0030】図4は本発明の実施例を示す6.2Vの直流電圧で動作されたCdSeドープITO膜のエレクトロルミネッセンス・スペクトルを示す図である。ここで、図4において、横軸は波長(nm)、縦軸は強度(相対単位)を示している。この図に示すように、550nmに向かう短波長側のすそを有するピークが820nmに見られる。長波長側の急峻なカットオフは、発光が抵抗熱によってではなく、電子遷移によって引き起こされていることを示している。

50 【0031】ルミネッセンスのピーク波長は、図3に示す光学バンドギャップの波長よりもはるかに長い。上記したように、CdSeドープITO膜を高周波スパッタリング法によって製作した。結晶性のITO膜中におけるCdSe形成はXPSによって確認された。上記CdSeドープITO膜の吸収端は890nmであった。こ

(5)

特開平8-308485

8

7

の膜に約8V/cmの電圧を印加したとき、赤色のエレクトロルミネッセンスを呈した。820nmにピークを有する放射スペクトルは、短波長側にすそをひくものであった。ルミネッセンス・スペクトルの長波長側の急峻なカットオフの存在は、光の放射が抵抗熱によってではなく、電子遷移現象によって引き起こされていることがわかった。

【0032】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0033】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

(1) 本発明のエレクトロルミネッセンス材料は、遷移金属等を含有する透明導電体からなる従来の第1の発光素子に比べると、発光に必要な電圧が二桁低くなっている。

【0034】(2) また、従来の第2の発光素子は、p型とn型を順次作る必要があり、また高純度の単結晶体を作る必要があるため、製造プロセスが複雑であったが、本発明のエレクトロルミネッセンス材料を用いた発光素子は、半導体微粒子と透明導電体を同時に、又は交互に蒸着するだけで、上記の構造が自然に作製できるため、製造プロセスは単純であり、コストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す発光素子の模式図であ \*

＊る。

【図2】本発明の実施例を示す具体的な発光素子の模式図である。

【図3】本発明の実施例を示す高周波スパッタリング法によって製作されたシリカガラス基材上のCdSeドーブITO膜の光学吸収スペクトルを示す図である。

【図4】本発明の実施例を示す6.2Vの直流電圧で動作されたCdSeドーブITO膜のエレクトロルミネッセンス・スペクトルを示す図である。

【図5】本発明の実施例を示すCdSeドーブITO膜スパッタリング蒸着膜のXPS (Cd 3d<sub>5/2</sub>)を示す図である。

【図6】本発明の実施例を示すCdSeドーブITO膜スパッタリング蒸着膜のXPS (Se 3d)を示す図である。

【図7】本発明の実施例を示すCdSeドーブITO膜スパッタリング蒸着膜のXRDを示す図である。

【図8】従来の第1の発光素子の模式図である。

【図9】従来の第2の発光素子の模式図である。

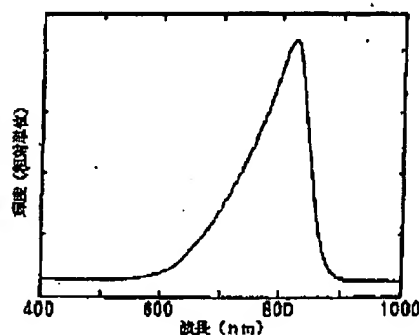
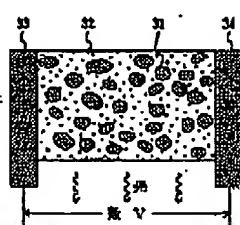
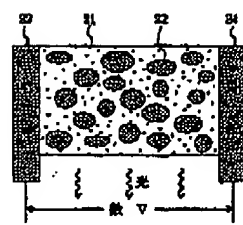
【符号の説明】

- 21 透明導電体
- 22 半導体微粒子
- 23, 24 電極
- 31 CdSe半導体微粒子
- 32 CdSeドーブITO膜
- 33 +電極
- 34 -電極

【図1】

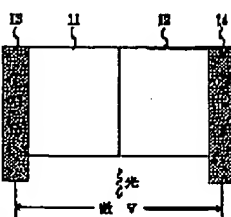
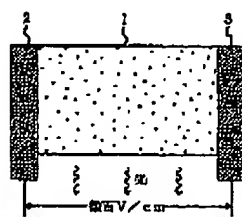
【図2】

【図4】



【図8】

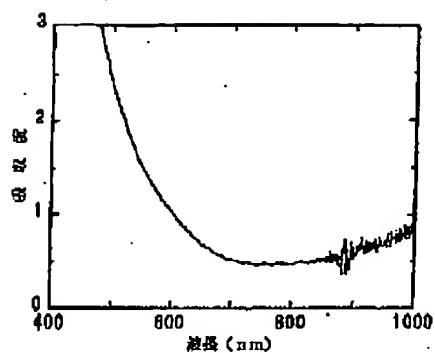
【図9】



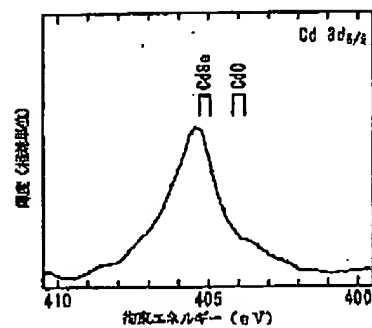
(5)

特開平8-306485

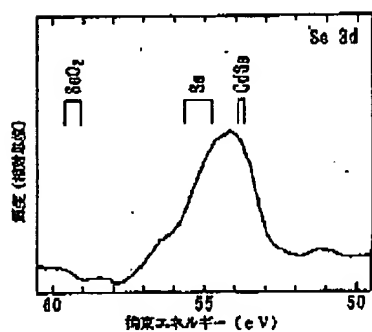
【図3】



【図5】



【図6】



【図7】

